

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2003年10月16日 (16.10.2003)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 03/084659 A1

- (51) 国際特許分類7: B01J 23/89, 23/60
- (21) 国際出願番号: PCT/JP02/03500
- (22) 国際出願日: 2002年4月8日 (08.04.2002)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): ズードケミー触媒株式会社 (SUED-CHEMIE CATALYSTS JAPAN, INC.) [JP/JP]; 〒151-0053 東京都 渋谷区 代々木2丁目1番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: および
- (75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 塩谷 靖 (SHIOYA, Yasushi) [JP/JP]; 〒939-2753 富山県婦負郡婦中町 笹倉635番地 ズードケミー触媒株式会社 技術研究所内 Toyama (JP). 八田 正則 (YATSUDA, Masanori) [JP/JP]; 〒939-2753 富山県婦負郡婦中町 笹倉635番地 ズードケミー触媒株式会社 技術研究所内 Toyama (JP).
- 内 Toyama (JP). 高地 穂 (TAKACHI, Minoru) [JP/JP]; 〒939-2753 富山県婦負郡婦中町 笹倉635番地 ズードケミー触媒株式会社 技術研究所内 Toyama (JP). 和田 博史 (WADA, Hiroshi) [JP/JP]; 〒151-0053 東京都 渋谷区 代々木2丁目1番1号 ズードケミー触媒株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 浜田 治雄 (HAMADA, Haruo); 〒107-0062 東京都 港区 南青山3丁目4番12号 知恵の館 Tokyo (JP).
- (81) 指定国(国内): JP, KR, US.
- (84) 指定国(広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR).

添付公開書類:
— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイドスノート」を参照。

(54) Title: TREATING AGENT FOR EXHAUST GAS CONTAINING METAL HYDRIDE COMPOUND AND METHOD FOR TREATING EXHAUST GAS CONTAINING METAL HYDRIDE COMPOUND

(54) 発明の名称: 金属水素化物含有排ガス処理剤及び金属水素化物含有排ガス処理方法

WO 03/084659 A1

(57) Abstract: A treating agent for an exhaust gas containing a metal hydride compound, which comprises at least one of a metal hydroxide, a metal carbonate and a basic metal carbonate and, carried thereon, at least one metal of noble metals belonging to Group III of the Periodic Table and silver. The treating agent exhibits markedly improved performance capabilities compared to an agent free of a Group III metal or silver. The above treating agent has high performance capabilities for treating the exhaust gas and also undergoes a low exothermic reaction with a metal hydride, and thus is useful for treating an exhaust gas containing a metal hydride compound from a semiconductor manufacturing plant or the like.

(57) 要約: 金属水素化物含有排ガスの除害処理において発熱が少なく、しかも高性能である処理剤として、金属水酸化物、金属炭酸塩、金属塩基性炭酸塩のうち少なくとも1種からなる金属水素化物含有排ガスの処理剤において、周期律表第VII族の貴金属及び銀のうち少なくとも1種の金属を更に担持する金属水素化物含有排ガスの処理剤を提供する。これにより、金属水素化物ガス含有排ガスの除害性能は顕著に向上する。本発明による処理剤は、その性能が高く、低発熱であるために、半導体製造工場等で発生する金属水素化物含有排ガスの処理に有用である。

明細書

金属水素化物含有排ガス処理剤及び金属水素化物含有排ガス処理方法

技術分野

本発明は金属水素化物含有排ガスの処理剤及び金属水素化物含有排ガス処理方法に関するものである。更に具体的には、半導体製造工程で発生する金属水素化物含有排ガスの処理剤であって、金属水酸化物、金属炭酸塩、金属塩基性炭酸塩又はこれら化合物の混合物に周期律表第Ⅷ族貴金属及び銀の中から選ばれる少なくとも1種の金属を担持させた処理剤及びこの処理剤に金属水素化物含有排ガスを接触させることによりなる排ガスの処理方法に関するものである。

技術背景

半導体製造工場では、その製造中に各種金属水素化物ガス、ハロゲン化物ガス類が使用されている。これらのガスは可燃性及び／又は有害性であることから、これらを含有する排ガスを環境保全上、大気中にそのまま放出することはできず、その危険性、有害性をなくするための処理が必要である。

排ガス処理には湿式法と乾式法があり、前者は薬液で排ガスを洗浄処理する方法である。一方、後者は、粒状固体処理剤の充填塔に排ガスを流通させ、除害対象ガスと処理剤との化学的作用、即ち、吸着及び／又は化学反応により、危険性、有害性ガスを分離、除害する方法であり、金属水素化物含有排ガス或いはハロゲン化物ガス含有排ガスの処理で多く行われている。

金属水素化物含有排ガス処理剤には多くの特許が見られ、例えば、金属水酸化物、金属炭酸塩或いは塩基性金属炭酸塩からなる処理剤は、特開平05-284847号公報、特開平06-319945号公報、特開平08-192024号公報、特公平05-61966号公報、登録特許第2604991号公報等に示

されている。

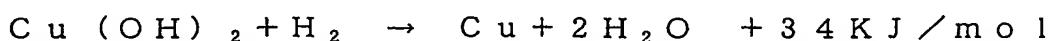
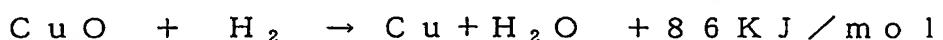
しかしながら、これら処理剤は、金属水酸化物、金属炭酸塩或いは塩基性金属炭酸塩単独でも優れた除害能力を有するが、反応速度が遅いために、排ガス中の有害成分濃度が高い場合や、排ガスの流速が速い場合には除害速度が充分でなく、処理後の排ガス中の有害成分の濃度レベルが高くなることがある。又、ゲルマンのような反応性の乏しい一部の金属水素化物ガスに対しては、上記処理剤では十分な除害性能を示さない。

一方、上記排ガスの処理に伴う化学反応はいずれも発熱性反応である。従って、金属化合物類による排ガス処理は温度上昇が必然的であり、高濃度の金属水素化物を含有する排ガス処理や大量の排ガス処理を行う場合は、大幅な温度上昇を生じる可能性がある。そのために、処理剤は高性能であるだけではなく、低発熱性であることが要求される。

発明の開示

本発明の課題は、半導体製造工程で発生する金属水素化物含有排ガスの除害処理において、高い処理能力を示し、かつ、低発熱性である処理剤を提供することである。

金属化合物類の水素による還元は発熱反応であるが、発熱量は化合物の種類によって異なり、例えば酸化銅、水酸化銅を例として示すと次の通りで、水酸化物である水酸化銅の方が酸化物である酸化銅よりも発熱量が少ない。



金属化合物類による金属水素化物含有排ガスの処理は、開始直後の吸着作用及び/又は化学反応から、時間が経過して処理剤温度が上昇した時点より支配的になる化学反応へと移行し、それ以降は大部分の金属成分が消費されるまで化学反応が中心の定常的除害過程が継続すると考えらる。この定常状態での反応は見方

を変えれば金属化合物類の金属水素化物による還元であり、金属化合物類の水素による還元の場合と同様に水酸化物の方が酸化物よりも発熱性は小さく、又塩基性炭酸塩の場合も同様であることが推定される。すなわち、還元性排ガス処理では金属成分の水素による還元の起こる可能性が高いので、発熱性の小さい金属水酸化物、金属炭酸塩、塩基性金属炭酸塩、若しくはこれらの混合物を有効金属成分とすることが好ましいと推測される。

これら金属水酸化物、金属炭酸塩或いは塩基性金属炭酸塩からなる処理剤による金属水素化物含有排ガスの処理は、上記の通り処理剤と除害対象ガスとの吸着及び／又は化学反応に起因するので、処理剤の金属水素化物ガス処理能力を高めるには、上記吸着性、吸着容量、反応性等を高めることが有効である。

本発明者等が、上記課題を解決するために銳意行った検討の中で、金属水酸化物、金属炭酸塩、金属塩基性炭酸塩又はこれら化合物の混合物に、周期律表第Ⅷ族貴金属及び銀のうち少なくとも1種の金属をこれら化合物若しくは化合物の混合物に担持させた処理剤は高濃度の金属水素化物含有排ガスに対して優れた除害処理速度を有し、しかも従来の金属酸化物系処理剤よりも低発熱性を示すことを見出した。この知見に基づき、更に詳細に検討することによって本発明を完成した。

本発明は金属水酸化物、金属炭酸塩、金属塩基性炭酸塩又はこれら化合物の混合物に、周期律表第Ⅷ族貴金属及び銀のうち少なくとも1種の金属を担持させた処理剤に関するものである。ここで処理剤の主体をなす金属化合物としては、金属水酸化物、金属炭酸塩、或いは塩基性金属炭酸塩若しくはこれらの混合物で、安定に存在し得るものであればどのような金属でも使用することができるが、通常容易に入手できしかも安価な銅、鉄、コバルト、ニッケル、マンガン、亜鉛、クロム、等が有利に用いられる。

金属化合物類は市販の金属水酸化物、金属炭酸塩、或いは塩基性金属炭酸塩を使用することができ、又金属塩類を水溶液となした後、アルカリ化合物類水溶液

との中和反応によって製造することもできる。このアルカリ化合物類としてはナトリウム、カリウムの水酸化物、炭酸塩、或いはアンモニア水等を使用するのが好ましい。中和反応によって得られた沈殿物は水洗した後、濾過、乾燥され、周期律表第Ⅷ族貴金属及び銀のうち少なくとも1種の金属成分を添加する原料とされるが、場合によっては濾過物をそのまま原料として使用することもできる。

ここで、金属化合物類は市販のもの、沈殿法によるもの共に単一化合物での使用のみならず、化合物の混合物となして使用してもよい。沈殿法による化合物類の場合、混合物としての使用においては化合物を単独で沈殿させたものを混合してもよいが、共沈法によって複数成分を含む沈殿物を得ることによる方が好ましい。

本処理剤は更なる添加成分として周期律表第Ⅷ族貴金属及び銀のうち少なくとも1種の金属成分が金属化合物類に加えられる。ここで第Ⅷ族貴金属としてはパラジウム、白金、ロジウム、ルテニウム等が使用される。これら成分は単独で加えるだけではなく、複数成分を合わせて加えてよい。これら成分を金属化合物類へ担持する場合、金属化合物類が市販品であれば粉状物、その成型物、或いは成型後破碎した顆粒が好ましく、沈殿法による金属化合物類であれば粉状物、その成型物、若しくは成型後の破碎物が好ましい。又、沈殿法による金属化合物類を使用する場合は、金属化合物類の前駆体としての金属塩類水溶液に添加成分塩類を予め溶解させておくことにより加えることができる。これらをまとめて一覧表にして示すと次の〔表1〕のようになる。

〔表1〕 周期律表第Ⅷ族貴金属及び銀のうち少なくとも1種の金属成分の金属化合物類に対する添加条件

貴金属類又は銀添加法	金属化合物類	摘要
混練法	市販品	粉末を使用し、添加成分化合物類と混練し、次いで成型処理する。
	沈殿法による製造	乾燥粉末或いは濾過物を使用し、添加成分化合物類と混練後、成型処理する。

含浸又はデップ法	市販品 沈殿法による製造	金属化合物類成型物若しくはその破碎物を添加成分塩類水溶液に浸す。
スプレー法	市販品 沈殿法による製造	金属化合物類成型物若しくはその破碎物に添加成分塩類水溶液をスプレーする。
金属化合物類との共沈	—	金属化合物類を沈殿させる際、予めその前駆体水溶液中に添加成分塩類を溶解しておく。

前記添加成分の含有量は、処理剤全重量に対する金属量として示すと0.002重量%～3.0重量%の範囲が好ましく、その含有量が0.002重量%以下では金属水素化物処理速度の向上が不充分であり、又その量が3重量%以上では更なるの処理性能向上効果が認められなくなるばかりでなく、添加成分は高価なので経済的に好ましくない。

更に、前記添加成分される金属化合物へ添加する方法について次に補足説明する。先ず添加成分が混練法で加えられる場合は、粉末状の金属化合物類と添加成分化合物類の混練終了後、押し出し、或いは打錠によって成型物とされる。ここで、処理剤には使用に耐え得る機械的強度を確保するために、必要に応じてシリカ、アルミナ、マグネシア、若しくはその他の強度改善に有効な無機バインダー類を加えることができる。排ガスの処理方法は、充填塔に詰められた処理剤に処理対象ガスを流通することによるため、成型処理は圧力損失を低減するために必須であり、必要に応じてこれら成型物は破碎処理され、顆粒状となして使用してもよい。

一方、含浸法、デップ法又はスプレー法により周期律表第Ⅷ族貴金属及び銀のうち少なくとも1種の金属が添加される場合は、予め金属化合物類は押し出し、或いは打錠成型され、必要に応じて破碎、顆粒化された後、添加成分類が加えられる。これら成分が金属化合物類との共沈によって加えられる場合は、金属化合物類塩水溶液に添加成分塩類を溶解させておき、アルカリとの中和反応によって共沈させ、沈殿生成から濾過に至る一連の処理終了後、押し出し、或いは打錠成型され、更に必要に応じて破碎し、顆粒化される。

更に本発明は、金属水酸化物、金属炭酸塩、金属塩基性炭酸塩又はこれら化合物の混合物に周期律表第Ⅷ族貴金属及び銀のうち少なくとも1種の金属を担持させた金属水素化物を含む排ガスの処理剤に排ガスを接触させることによる金属水素化物を含む排ガスの処理方法に関するものである。

金属水酸化物、金属炭酸塩、金属塩基性炭酸塩又はこれら化合物の混合物に周期律表第Ⅷ族貴金属及び銀のうち少なくとも1種の金属を担持させることによって得られた処理剤は、実際の使用に当っては流通式の充填塔に詰められ、次いで金属水素化物を含有する排ガスと接触させることによって金属水素化物ガスの除去を目的に使用される。本発明処理剤によって除去できる金属水素化物ガス類としては、シラン、アルシン、ホスフィン、ジシラン、ジボラン、セレン化水素、ゲルマン、ジクロルシラン等がある。本発明処理剤は金属水酸化物、金属炭酸塩或いは塩基性金属炭酸塩を主体としており、これらは金属水素化物ガス類との接触による吸着及び/又は化学反応によって変色するので、その色調変化状況を目視、観察することによって残存する処理性能を見極めることができる長所がある。

本発明者等は一連の操作によって得られた処理剤を、ステンレス製流通式反応装置に充填し、金属水素化物ガスとして、シラン、ホスフィン及びゲルマンを含有する還元性ガスを反応器に流通させ、処理剤層の温度測定を行いつつ、出口ガス中の金属水素化物ガス漏洩量をブレークモニター（日本バイオニクス社製）によって測定、監視することによって、常温における金属水素化物含有ガスの除去性能測定試験を行った。

その結果、従来技術の範疇である酸化物系処理剤の場合は、暴走反応による処理剤層の温度上昇が試験開始後著しく、性能測定試験の継続が困難であったのに対し、本発明処理剤の場合は充填層の温度上昇が認められはしたが、試験中断をきたすような激しい発熱ではなかった。又その性能に関しては、周期律表第Ⅷ族貴金属及び銀のうち少なくとも1種の金属成分を含有しない金属水酸化物、金属炭酸塩、塩基性金属炭酸塩系処理剤と比較して除去能力（L/kg）に優れ、し

かも長時間にわたって出口ガス中に金属水素化物は検出されないことを確認して本発明を完成した。

発明を実施するための最良の形態

次に本発明の内容を実施例によって更に詳細に説明する。ここで、本発明処理剤の性能評価は水素ガス中に含まれる金属水素化物ガスの除害性能を測定することによって行った。測定は常圧流通式の反応装置によって行い、その測定装置、測定条件、測定操作法は次の通りである。

(金属水素化物ガスの除害性能測定装置、及び測定条件)

除害性能測定装置：常圧流通式反応装置

反応管のサイズ：内径 50 mm、長さ 1200 mm

測定条件

使用処理剤量：590 cc (充填高さ 300 mm)

GHSV : 320 hr⁻¹

圧力 : 常圧

反応温度 : 常温

反応ガス組成 : SiH₄ (シラン)、又は PH₃ (ホスフィン)、

又は GeH₄ (ゲルマン) を 1%

H₂ バランス

(金属水素化物ガスの除害性能測定操作方法及び除害性能計算法)

処理剤 590 cc を充填高が 300 mm になるように反応管内に詰めて測定装置に設置し、次いで水素で希釈した金属水素化物ガスを処理剤充填層に流通する。ガス流通開始後、処理剤層の温度測定を行いつつ、反応管出口ガス中への金属水素化物ガス漏洩をブレークモニター (日本バイオニクス製) で測定、監視し、その出口濃度が 5 ppm に達するまでに流入したシラン、ホスフィン、ゲルマンの積算量を求め、その量を処理剤 1 kg 当りに換算する。具体的には金属水素化物

ガスの除害性能は測定結果から次の式によって計算される。

(処理剤の金属水素化物ガス除害性能計算法)

$$\text{除害性能 (L/kg)} = A \times (B / 100) \times (C / E)$$

ここで、A：測定ガス流量 (L/min.)

B：金属水素化物ガス濃度 (容積 %)

C：金属水素化物ガスの出口濃度が所定の濃度に達するまでの
累積ガス流通時間 (min.)

E：処理剤充填量 (kg)

[実施例 1]

金属化合物として市販の塩基性炭酸銅を用い、ニーダー中で成型に適量の純水を加えて充分混合した後、直径 3 mm のサイズに押し出し成型し、120°C で乾燥した。この成型物の吸水量を測り、それに見合った純水に処理剤中のパラジウム含有量が 0.5 重量 % になるように塩化パラジウムを秤取して溶解した。この溶液を前記成型物に含浸し、120°C で乾燥したものを処理剤とした。得られた処理剤のパラジウム含有量及び金属水素化物の除害性能結果を [表 2] に示した。

[実施例 2] 乃至 [実施例 4]

[実施例 1] において、処理剤中のパラジウム含有量が夫々 0.005 重量 %、0.02 重量 %、1.0 重量 % になるように塩化パラジウムの使用量を変えた以外は、[実施例 1] と全く同様にして [実施例 2] 乃至 [実施例 4] の処理剤を調製した。得られた処理剤のパラジウム含有量及び金属水素化物の除害性能結果を [表 2] に示した。

[実施例 5] 乃至 [実施例 7]

[実施例 1] において、添加成分としてのパラジウムに代え、銀、白金及びルテ

ニウムを担持し、その化合物として硝酸銀、塩化白金酸及び塩化ルテニウムを使用した以外は、[実施例1]と全く同様にして[実施例5]乃至[実施例7]の処理を調製した。得られた処理剤の銀、白金、ルテニウム含有量及び金属水素化物の除害性能結果を[表2]に示した。

[実施例8]乃至[実施例10]

[実施例1]において、金属化合物として市販の塩基性炭酸銅に代えて同じく市販の塩基性炭酸ニッケル、塩基性炭酸亜鉛、及び水酸化銅を夫々使用した以外は[実施例1]と全く同様にして[実施例8]乃至[実施例10]の処理剤を調製した。得られた処理剤のパラジウム含有量及び金属水素化物の除害性能結果を[表2]に示した。

[実施例11]

硝酸銅を水溶液となし、これに合わせて準備した炭酸ナトリウムとの中和反応により塩基性炭酸銅の沈殿物を得た。次いで水洗することによって不純物類を充分除去した後濾過、乾燥し、金属化合物としての塩基性炭酸銅を調製した。得られた乾燥物を3mm(直径)×3mm(高さ)の錠剤に成型し、吸水量を測定した。この吸水量の30重量%に相当する純水に、処理剤中の含有量が0.5重量%となるような量の硝酸パラジウムを秤取して溶解した。この水溶液をスプレー装置内で流動状態にある打錠物にスプレーし、更に120℃で乾燥することによって[実施例11]の処理剤を得た。得られた処理剤のパラジウム含有量及び金属水素化物の除害性能結果を[表2]に示した。

[実施例12]

[実施例11]において、塩基性炭酸銅の沈殿物を濾過段階まで進め、この濾過終了物に乾燥済処理剤としてのパラジウム含有量が0.5重量%となるように準

備した硝酸パラジウム水溶液を加えた後、ニーダー中で充分混練した。得られた混練物に乾燥を加え、湿式成型に適した水分状態とした後、3 mm (直径) のサイズに押し出し成型し、120 °Cで乾燥して [実施例 1.2] の処理剤を調製した。得られた処理剤のパラジウム含有量及び金属水素化物の除去性能結果を [表 2] に示した。

[実施例 1.3]

[実施例 1]において、金属化合物を塩基性炭酸銅に代えて塩基性炭酸ニッケルと塩基性炭酸銅の等量混合物とした以外は [実施例 1] と全く同様にして [実施例 1.3] の処理剤を調製した。得られた処理剤のパラジウム含有量及び金属水素化物の除去性能結果を [表 2] に示した。

[実施例 1.4]

市販の塩基性炭酸銅を 6 mm (直径) × 6 mm (高さ) に打錠成型し、次いで 2 ~ 4 mm サイズに破碎、整粒した。この破碎物の吸水量を測り、それに見合った純水に処理剤中のパラジウム含有量が 0.5 重量% になるように硝酸パラジウムを秤取して溶解し、破碎物に含浸し、120 °Cで乾燥したものを処理剤とした。得られた処理剤のパラジウム含有量及び金属水素化物の除去性能結果を [表 2] に示した。

[実施例 1.5]

硝酸銅と硝酸パラジウムの混合水溶液を調製した。硝酸パラジウムは処理剤全重量中のパラジウム含有量が 0.5 重量% になるような量を秤取して使用した。次いで、これに合わせて準備した炭酸ナトリウムとの中和反応によりパラジウムと塩基性炭酸銅の共沈殿物を得た。これを水洗することによって不純物類を充分除去した後濾過、乾燥し、3 mm (直径) × 3 mm (高さ) の錠剤に打錠成型す

ることによって〔実施例15〕の処理剤を調製した。得られた処理剤のパラジウム含有量及び金属水素化物の除去性能結果を〔表2〕に示した。

〔実施例16〕

〔実施例1〕において、塩化パラジウムに代えて塩化パラジウムと塩化ルテニウムの混合水溶液を使用した。水溶液中のパラジウム、ルテニウムは等量で、それらを合わせた重量が処理剤全量に対して0.5重量%になるようにした。その他は〔実施例1〕と全く同様にして〔実施例16〕の処理剤を調製した。得られた処理剤のパラジウム、ルテニウム含有量及び金属水素化物の除去性能結果を〔表2〕に示した。

〔比較例1〕

〔実施例1〕において、処理剤調製を塩基性炭酸銅の押出し成型段階に留め、塩化パラジウム水溶液含浸を行わず、添加成分を含有しない処理剤を調製し〔比較例1〕とした。得られた処理剤の金属水素化物の除去性能結果を〔表2〕に示した。

〔比較例2〕乃至〔比較例4〕

〔比較例1〕において、塩基性炭酸銅に代えて塩基性炭酸ニッケル、塩基性炭酸亜鉛、水酸化銅を使用した以外は〔比較例1〕と全く同様にして〔比較例2〕乃至〔比較例4〕の処理剤を調製した。得られた処理剤の金属水素化物の除去性能結果を〔表2〕に示した。

〔比較例5〕

〔実施例1〕において、添加成分としての塩化パラジウム含浸後、乾燥に代えて350℃焼成を行い、金属化合物を酸化物となした〔比較例5〕の処理剤を調製

した。得られた処理剤の金属水素化物の除害性能結果を〔表2〕に示した。

〔表2〕金属水素化物含有排ガス処理剤の性能試験結果

	処理剤の種類	除害性能 (L / kg)			発熱状況 (上昇温度:℃)
		I	II	III	
実施例 1	Pd (0.5重量%) / 塩基性炭酸銅	45	90	15	30~40
実施例 2	Pd (0.005重量%) / 塩基性炭酸銅	30	70	10	30~40
実施例 3	Pd (0.02重量%) / 塩基性炭酸銅	35	75	12	30~40
実施例 4	Pd (1.0重量%) / 塩基性炭酸銅	60	110	18	30~40
実施例 5	Ag (0.5重量%) / 塩基性炭酸銅	50	90	14	30~40
実施例 6	Pt (0.5重量%) / 塩基性炭酸銅	45	90	16	30~40
実施例 7	Ru (0.5重量%) / 塩基性炭酸銅	43	94	16	30~40
実施例 8	Pd (0.5重量%) / 塩基性炭酸ニッケル	47	91	15	30~40
実施例 9	Pd (0.5重量%) / 塩基性炭酸亜鉛	40	80	14	30~40
実施例 10	Pd (0.5重量%) / 水酸化銅	50	100	13	30~40
実施例 11 ①	Pd (0.5重量%) / 沈澱法塩基性炭酸銅	58	110	19	30~40
実施例 12 ②	Pd (0.5重量%) / 沈澱法塩基性炭酸銅	52	103	16	30~40
実施例 13 ③	Pd (0.5重量%) / 銅、ニッケルの塩基性 炭酸塩等量混合	50	95	15	30~40
実施例 14 ④	Pd (0.5重量%) / 塩基性炭酸銅	63	114	20	30~40
実施例 15 ⑤	Pd (0.5重量%) / 塩基性炭酸銅 (Pdと 共沈)	55	100	13	30~40
実施例 16	Pd、Ru (夫々0.2 5重量%) / 塩基性炭酸 銅	45	92	17	30~40
比較例 1	塩基性炭酸銅	25	50	0.4	30~40
比較例 2	塩基性炭酸ニッケル	20	40	0.3	30~40
比較例 3	塩基性炭酸亜鉛	10	20	0.2	30~40
比較例 4	水酸化銅	15	35	0.2	30~40

比較例 5	Pd (0.5 重量%) ／酸化銅	暴走反応により測定中止
-------	----------------------	-------------

ここで、除害性能 (L/kg) 棚の I、II、III は次々次の通りである。

I : 出口ガス中に SiH₄ が 5 ppm 漏洩するまでの SiH₄ ガス積算除害量

II : 出口ガス中に PH₃ が 5 ppm 漏洩するまでの PH₃ ガス積算除害量

III : 出口ガス中に GeH₄ が 5 ppm 漏洩するまでの GeH₄ ガス積算除害量

又、実施例表示棚の①～④は次々次の通りである。

① : 沈澱法塩基性炭酸銅の打錠成型物にパラジウムをスプレー法で担持する。

② : 沈澱法塩基性炭酸銅の濾過物にパラジウムを混練させて担持する。

③ : 塩基性炭酸銅、塩基性炭酸ニッケルの等量混合成型物にパラジウムを含浸担持する。

④ : 塩基性炭酸銅打錠成型品の破碎物にパラジウムを含浸担持する。

⑤ : 塩基性炭酸銅とパラジウムを共沈する。

〔表 2〕の結果より、〔比較例 1〕乃至〔比較例 4〕は実施例と比較して処理能力が低く、特に、GeH₄ (ゲルマン) の処理性能において顕著に低い処理能力であった。試験途中で激しい発熱が観測され、試験は途中で中止した。

産業上の利用の可能性

本発明による金属水素化物の除害処理剤は、その処理能力が高く、かつ、低発熱であるために、半導体製造工業等で発生する金属水素化物含有排ガスの処理に有用である。

請求の範囲

1. 金属水素化物を含む排ガスの処理剤であって、金属水酸化物、金属炭酸塩、金属塩基性炭酸塩又はこれら化合物の混合物に周期律表第VII族の貴金属及び銀の中の少なくとも1種の金属を担持させたことを特徴とする金属水素化物を含む排ガスの処理剤。
2. 前記金属水酸化物、金属炭酸塩、金属塩基性炭酸塩又はこれら化合物の混合物の金属成分が、銅、鉄、コバルト、ニッケル、マンガン、亜鉛、クロムの中の少なくとも1種からなることを特徴とする請求項1記載の排ガスの処理剤。
3. 前記周期律表第VII族の貴金属がパラジウム、白金、ロジウム、ルテニウムのうち少なくとも1種からなることを特徴とする請求項1記載の排ガスの処理剤。
4. 前記周期律表第VII族の貴金属及び銀の中の少なくとも1種の金属の担持重量が、処理剤全重量に対して0.002重量%乃至3.0重量%であることを特徴とする請求項1記載の排ガスの処理剤。
5. 請求項1記載の処理剤に金属水素化物含有排ガスを接触させることを特徴とする排ガスの処理方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/03500

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ B01J23/89, B01J23/60

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ B01J21/00-38/74, B01D53/86, B01D53/94, B01D53/34,
B01J20/00-20/34, C23C16/00-16/56, H01L21/205, H01L21/31,
H01L21/365, H01L21/469, H01L21/86

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2002
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2002 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2002Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
WPI/L ([B01D53/34 or B01D53/86] and [hydride or silane or arsine or phosphine or diborane or germane] and [hydroxide or carbonate] and [noble (W) metal? or palladium or platinum or rhodium or ruthenium or silver])

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	US 5462693 A (Nippon Chemical Industrial Co., Ltd.), 31 October, 1995 (31.10.95), Claim 1; column 3, line 64 to column 4, line 1; column 4, line 66 to column 5, line 9 & JP 5-161841 A Claim 1; Par. Nos. [0016], [0022]	1-5
Y	JP 8-192024 A (Mitsui Toatsu Chemicals, Inc.), 30 July, 1996 (30.07.96), Claims 1 to 3 (Family: none)	1-5

 Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	"&" document member of the same patent family
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search
16 May, 2002 (16.05.02)Date of mailing of the international search report
04 June, 2002 (04.06.02)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. C17B01J23/89, B01J23/60

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. C17B01J21/00-38/74, B01D53/86, B01D53/94, B01D53/34,
B01J20/00-20/34, C23C16/00-16/56, H01L21/205,
H01L21/31, H01L21/365, H01L21/469, H01L21/86

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1926-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2002年
日本国登録実用新案公報	1994-2002年
日本国実用新案登録公報	1996-2002年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

WPI/L ([B01D53/34 or B01D53/86] and [hydride or silane or arsine or phosphine or diborane or germane] and [hydroxide or carbonate] and [noble(W)metal? or palladium or platinum or rhodium or ruthenium or silver])

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリ*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	US 5462693 A (NIPPON CHEMICAL INDUSTRIAL CO., LMT.) 1995. 10. 31, 請求項1, 第3欄第64行-第4欄第1行, 第4欄第66行-第5欄第9行 & JP 5-161841 A, 請求項1, 【0016】, 【0022】	1-5
Y	JP 8-192024 A (三井東圧化学株式会社) 1996. 07. 30, 請求項1-請求項3 (ファミリーなし)	1-5

 C欄の続きにも文献が列挙されている。 パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリ

- 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
- 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
- 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
- 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
- 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

- 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
- 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
- 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
- 「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

16. 05. 02

国際調査報告の発送日

04.06.02

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

瀬良 聰機



4G 3129

電話番号 03-3581-1101 内線 3416